UEBER

METALLSCHICHTEN

WELCHE

DURCH ZERSTÄUBEN EINER KATHODE ENTSTEHEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

BERNHARD DESSAU

AUS FÜRTH.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1886.

I. Einleitung.

Bereits in seiner ersten Veröffentlichung über die electrische Entladung in verdünnten Gasen gibt Plücker[1]) an, dass das Metall der negativen Electrode verflüchtigt oder vielmehr zerstäubt wird und sich auf den Wänden des Gefässes, in welchem die Entladung vor sich geht, in spiegelnder Schicht ablagert, dass übrigens verschiedene Metalle diesem Processe mit sehr verschiedener Leichtigkeit unterliegen. Von dieser Beobachtung hat man nur insofern Gebrauch gemacht, als man die Electroden in Geissler'schen Röhren und ähnlichen Apparaten aus Aluminium oder Magnesium, welche Metalle schwer oder gar nicht zerstäuben, herstellt. Ueber den Vorgang des Zerstäubens sind allerdings wiederholt Beobachtungen gemacht worden, wie z. B. von H. Herwig, F. Wächter u. a.[2]); dagegen scheint namentlich die Bemerkung Plücker's, dass man „auf diesem Wege über die optischen Eigenschaften möglichst fein zertheilter Metalle eine neue Reihe von Versuchen machen" könnte, gänzlich unbeachtet geblieben zu sein. Später hat Wright[3]), jedoch augenscheinlich ohne Kenntniss der Plücker'schen Originalarbeit, diesen Weg eingeschlagen und weiter verfolgt. Zunächst arbeitete er mit Röhren, in welche die Electroden

1) Plücker, Pogg. Ann. **105.** p. 67. 1858.

2) Herwig, Pogg. Ann. **149.** p. 523. 1873. Wächter, Wien. Ber. **85.** p. 560. 1882. Nach W. verdampft die Kathode, während von der Anode messbar grosse Partikeln mechanisch losgerissen werden.

3) Wright, Sill. Journ. **13.** p. 49 u. **14.** p. 169. 1877.

an den Enden eingekittet waren. Die Röhren wurden sorgfältig evacuirt, und es gelang ihm auf diese Weise, durch die Entladungen einer Holtz'schen Influenzmaschine oder eines Ruhmkorff'schen Inductors auf der inneren Wandung der Glasröhre oder auf eingeführten schmalen Spiegelglasstreifen Spiegel von folgenden Metallen zu erhalten: Gold, Silber, Kupfer, Wismuth, Platin, Palladium, Blei, Zink, Cadmium, sogar Aluminium (am Magnesium indessen scheinen auch Wright's Bemühungen gescheitert zu sein), Zinn, Eisen, Nickel, Cobalt, Tellur und schliesslich selbst Magneteisenstein. Waren die Metalle nicht in Drahtform zu haben, so verwendete er sie als Pulver, welches, in enge Röhren gepackt, als Electrode fungirte. Bei den oxydirbaren Metallen wurde der Apparat vor Beginn des Processes ein- bis dreimal mit Wasserstoff ausgepumpt. Trotzdem erscheint es angesichts der Schwierigkeit, die letzten Reste des an den Gefässwänden haftenden Gases zu entfernen, unwahrscheinlich, dass Wright auf diese Weise reine Metalle erhalten haben sollte. Später hat er, um die Spiegel auf ebenen oder Linsenflächen niederzuschlagen, statt der einfachen Röhren Behälter verwendet, welche er aus zwei tubulirten Kugelschalen zusammenkittete; die Electroden wurden wiederum an beiden Seiten eingekittet, wobei die Kathode der Mitte des in dem Apparate aufgehängten Spiegelglases gegenüberstand. Hier wurden, wie es scheint, nur mit den Edelmetallen eingehendere Versuche angestellt, und trotzdem constatirt Wright, dass die Spiegel nicht immer gleich gut ausfielen, sondern zuweilen etwas oxydirt aussahen. Als eine interessante Beobachtung gibt er ferner an, dass die Färbung der Metalle mit der Dicke variire. So erscheine Platin im durchgehenden Lichte in dünnen Schichten blaugrau, in dickeren dagegen braungelb bis gelb; ähnlich sei es bei Wismuth und Eisen. Es ist nun von vornherein wahrscheinlich, dass man es hier nicht mehr mit den Metallen, sondern mit deren Oxydationsstufen oder irgend anderen Metallverbindungen zu thun hat, indem bei längerer Dauer der Entladung die an den Wänden haftenden Gase sich loslösen und die Oxydation, resp. anderweitige Verbin-

dung bewirken können. Es bedarf, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, der grössten Vorsicht, um dickere Schichten vollkommen oxydfrei darzustellen, und schon Plücker constatirt, dass das Sauerstoffspectrum nur deshalb so schwer zu erhalten sei, weil selbst Platinelectroden während der Entladung oxydirt werden; man finde das gelbe Platinoxyd auf den Gefässwänden abgesetzt. Wright's Apparate waren aber nicht gerade mit aller nöthigen Vorsicht zur Erzielung eines dauernden Vacuums eingerichtet, und darum müssen seine Angaben über Färbung u. s. w. der Metalle vorerst als unsicher betrachtet werden. Er gibt ferner an, dass unter den behandelten Metallen Wismuth am leichtesten zerstäube, Magnesium am schwersten, im allgemeinen ein Metall um so leichter, je grösser sein Atomgewicht. Davon scheint soviel richtig, dass die schweren Metalle leichter dem Processe zugänglich sind, als die von mittlerem oder kleinem Atomgewicht, resp. specifischem Gewicht.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Kundt habe ich nun die Wright'schen Experimente wieder aufgenommen, wobei ich mich indessen auf die Untersuchung der Metalle Gold, Silber, Platin, Kupfer Nickel und Eisen beschränkte, da andere nicht genügend rein und in Drahtform zu erlangen waren. Gold und Silber wurden als chemisch rein bezogen und erwiesen sich in der Untersuchung als frei von nachweisbaren fremden Beimengungen. Platin war das gewöhnliche käufliche. Für die Versuche mit Kupfer wurde sorgfältig gereinigter galvanischer Leitungsdraht verwendet, für diejenigen mit Eisen feinster Claviersaitendraht, und das Nickel war das im Handel vorkommende chemisch reine, welches indessen noch nahezu zwei Procent fremde Metalle, meist Kupfer und Eisen, enthält.

II. Apparat und Herstellung der Spiegel.

Vorläufige Versuche hatten mich überzeugt, wie ausserordentlich leicht die Metalle unter den Bedingungen des Versuchs der Oxydation unterliegen, wie schwer die letzten Reste von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu beseitigen sind, und wie schwierig es andererseits ist, zu entscheiden, ob der

fertige Spiegel Spuren von Oxyd enthält oder nicht. Es galt darum zunächst, Schichten von völlig reinem Metall, gleichviel in welcher Form, herzustellen, bei welchen nach Anordnung des Versuchs jede Oxydation soweit als überhaupt möglich, ausgeschlossen war. Zu diesem Zwecke wurden Röhren hergestellt ganz nach dem Modell der gewöhnlichen Geissler'schen, bestehend aus zwei durch eine Capillare verbundenen weiteren Röhrentheilen; in den einen wurde eine Aluminiumelectrode, in den anderen der zu zerstäubende Metalldraht eingeschmolzen; ein an den ersteren Theil seitlich angesetztes Rohr diente zur Verbindung mit der Luftpumpe. Das Einschmelzen der Metalldrähte, welche eine Länge von ca. 20 mm und eine Dicke von $^1/_5$ bis $^1/_2$ mm hatten, geschah durch Verbindung (Umwickeln oder Anschmelzen) derselben mit einem Platindraht und Einsetzen in ein möglichst eng anschliessendes Glasröhrchen; dieses liess man dann über dem Platindraht von der Verbindungsstelle ab in der Flamme zusammenfallen, worauf es in das weitere Rohr eingeschmolzen wurde, wie Fig. 1 zeigt. Die zur Luftpumpe führenden Theile wurden, um einen völlig dichten Schluss zu erzielen, möglichst durch Zusammenschmelzen vereinigt; Hähne und Schliffe kamen hier, ausser den zur Geissler'schen Quecksilberluftpumpe gehörigen und dem Hahn, welcher zum Einlassen des Wasserstoffs diente, nicht zur Verwendung. Bei dem Apparat zur Entwickelung und zum Trocknen des Wasserstoffs waren ferner Kautschukschläuche und Pfropfen, durch welche Luft hätte hereindiffundiren können, gänzlich ausgeschlossen; die nothwendigen Verbindungen geschahen hier durch Geissler'sche Schliffe. Zur Bereitung des Gases diente sogenanntes chemisch reines Zink, welches indessen Spuren von Kohlenstoff enthält und reine, verdünnte Schwefelsäure; der Wasserstoff konnte also nur durch geringe Mengen Kohlenwasserstoff verunreinigt sein, welche bei dem vorliegenden Processe keine Rolle spielen; getrocknet wurde er durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid. Vor Beginn des Versuchs wurde der Apparat möglichst weit evacuirt, dann mit Wasserstoff gefüllt und wieder evacuirt, und dann liess man, um das an

den Gefässwänden haftende Gas möglichst loszulösen, die Entladungen eines kleinen Ruhmkorff'schen Inductors durch den Apparat gehen, wobei selbstverständlich, um ein vorzeitiges Zerstäuben des Versuchsmetalls zu verhüten, dieses stets die Anode bildete. Der ganze Apparat wurde nun unter fortwährender Thätigkeit des Inductors und der Luftpumpe, nahe bis zum Weichwerden des Glases so lange erhitzt, bis kein Gas mehr zum Vorschein kam; dann wurde von neuem mit Wasserstoff gefüllt und derselbe Process, eventuell mehrmals, wiederholt; in einem Falle sogar so lange, bis die spectrale Beobachtung der Lichterscheinung in dem capillaren Theil die Stickstofflinien nur noch schwach erkennen liess; ganz zum Verschwinden konnten dieselben nicht gebracht werden. Um eine während dieser Manipulationen etwa eingetretene Oxydation des Versuchsdrahtes wiederum zu beseitigen, wurde derselbe schliesslich bei stärkerem Wasserstoffdruck auf einige Zeit zum Glühen gebracht; dann wurde nochmals evacuirt und von neuem etwas Wasserstoff eingelassen, um den vortheilhaftesten Druck (ca. 1 mm Quecksilber) herzustellen. Nunmehr erst wurde durch die Entladungen eines grossen Ruhmkorff'schen Inductors das Metall rings um die Electrode auf der Glaswand niedergeschlagen. Auf diese Weise wurden zunächst Gold, Silber und Kupfer behandelt; bei Eisen gelang es ebenfalls, dünne, anscheinend oxydfreie Schichten zu erhalten; liess man jedoch durch fortgesetzte Dauer der Entladung die Dicke der Schicht wachsen, so wurde dieselbe scheinbar selbst wiederum zerstäubt und löste sich unter Sprühen in unregelmässiger Weise von der Glaswand ab. Jedenfalls war, zum mindesten bei den ersteren Metallen, auf diese Weise eine Oxydation gänzlich ausgeschlossen, indem noch besonders darauf geachtet wurde, dass die Electrode nicht zu stark glühte, und dass das dieselbe unmittelbar umgebende Glasröhrchen völlig klar blieb, und die Alkalien des Glases keine Verdampfung erlitten. Das Metall setzte sich auf diese Weise rings um die Mitte der Electrode am dicksten, nach oben und unten hin schwächer ab. Die Färbung im durchgehenden Lichte war bei Gold grün mit einem Stich ins Blaue, bei Silber pracht-

voll blau, bei Kupfer grün, bei Eisen endlich grau. (Dieser letzteren Thatsache gegenüber muss erwähnt werden, dass die Eisenschichten, welche Hr. Prof. Kundt durch galvanischen Niederschlag auf in Glas eingebrannten Platinspiegeln erhielt, und bei welchen eine Oxydation völlig ausgeschlossen ist, im durchfallenden Lichte nicht graue, sondern braune Färbung zeigen.) Ausserdem erkennt man aber an den dünneren Stellen, namentlich bei Gold, Kupfer und Silber, deutliche Abstufungen von Interferenzfarben, welche mit denen der Newton'schen Ringe grosse Aehnlichkeit zeigen; es scheint hiernach schon jetzt gestattet, die Frage, ob in den Metallen gefärbte Interferenzen zu Stande kommen, zu bejahen.

Zur eingehenderen Untersuchung dieser durchsichtigen Metallschichten sind indessen Geissler'sche Röhren nicht geeignet; vielmehr muss man die Spiegel auf ebenen geschliffenen Glasplatten herstellen. Zu diesem Zwecke wurde nach wiederholten Abänderungen folgende Einrichtung des Apparates definitiv adoptirt, welche gestattete, quadratische Platten von 10 cm Seite mit Metall zu belegen. Zur Aufnahme der Platten dient ein Behälter (Fig. 2), gebildet aus einem horizontalen, mattgeschliffenen Glasteller und einer darauf gesetzten, unten gut abgeschliffenen und oben tubulirten Glasglocke, in deren Tubus ein starkes Glasrohr gut eingeschliffen ist. Der Bodenteller hat in der Mitte eine Durchbohrung, in welche von unten her ein verticales Glasrohr mit der eingeschmolzenen Aluminiumelectrode eingekittet ist. In die obere Röhre dagegen wird ein engeres, die Versuchselectrode tragendes Rohr mit Hülfe von Kautschukpfropfen und Colophoniumkitt luftdicht eingesetzt; behufs Zuleitung des Stromes füllt man dieses Rohr mit Quecksilber. Die Electrode, welche bei dieser Anordnung leicht gewechselt werden kann, befindet sich sonach gerade in der Mittellinie des Apparates, senkrecht über der von einem Glasdreifuss getragenen Glasplatte. Das Weitere ist aus der Figur ersichtlich. Oben und unten sind an dem Apparat seitlich Glashähne zur Verbindung mit Luftpumpe und Wasserstoffapparat und zur Einlassung von Luft ange-

schmolzen. Vor jedem Versuch wurde der Apparat auf dichtes Schliessen geprüft; zuweilen blieb er ausgepumpt zwei Tage lang stehen, ohne dass eine Spur Luft eindrang. Der Electrode wurde meist die möglichst einfache Form gegeben; sie bestand, wo nichts anderes bemerkt ist, aus einem 10—20 mm langen, ca. $^1/_4$ mm dicken, geraden Drahte, welcher in 2—10 mm Abstand vertical über der Platte stand. Die geeignetste Dicke und Länge des Drahtes ist bei verschiedenen Metallen verschieden, ebenso der Grad des Vacuums und die Stärke der Entladungen, die von einem grossen Ruhmkorff'schen Inductor mit 3—6 Bunsen'schen Elementen ausgingen; der Gasdruck betrug ungefähr 1 mm. Am vortheilhaftesten erwies es sich, wenn die Electrode schwach roth glühte. Bei dieser Versuchsanordnung zerstäubt das Metall meist leicht, bei Gold und Silber ist selbst bei schwachem Strom zuweilen schon nach wenigen Minuten ein deutlicher Spiegel bemerkbar, wogegen es bei Eisen und Nickel intensiver electrischer Ströme und einer Dauer von mehreren Stunden bedarf. Stets muss der Sauerstoff der Luft und die Feuchtigkeit sorgfältigst entfernt werden, was durch wiederholtes Einleiten von trockenem Wasserstoff geschah; obendrein wurde zuweilen noch Phosphorsäureanhydrid unter die Glocke gebracht; und um die auf den Gefässwänden condensirten Gase möglichst loszulösen, wurden zuweilen vor Beginn des eigentlichen Versuches die Entladungen eines kleineren Inductors in umgekehrter Richtung, d. h. in der Weise, dass das Aluminium die Kathode bildete, durch den Apparat gesendet. Trotzdem konnte man nicht a priori sicher sein, ob in einem derartigen Apparate überhaupt vollständig oxydfreie Spiegel zu erhalten seien. Einige Kupferspiegel, die zunächst hergestellt wurden, zeigten in der That trotz aller Vorsichtsmaassregeln ein etwas anderes Aussehen, als das in den Geissler'schen Röhren niedergeschlagene Kupfer. Es wurde deshalb in demselben Apparat, mit derselben Electrode und ganz unter den nämlichen Bedingungen wie bei den Versuchen mit den Platten eine spiegelnde Schicht niedergeschlagen auf die Innenseite einer Glasröhre, welche man um die Kupferelectrode gestellt hatte; die so

erhaltene Metallschicht erwies sich in jeder Beziehung als vollkommen identisch mit denjenigen in den Geissler'schen Röhren, sodass also das verschiedenartige Aussehen des Kupfers auf den Platten nur durch die veränderten Lagerungsverhältnisse bedingt sein konnte.

Die weitestgehende Vorsicht in Beseitigung des Sauerstoffes und der Feuchtigkeit ist aber in der That nothwendig, denn es scheint, dass unter den Bedingungen des Versuches bei Vorhandensein auch von geringen Mengen Sauerstoff alle Metalle, selbst diejenigen, welche man als nicht oxydirbar anzusehen gewohnt ist, der Oxydation unterliegen. Für Eisen, Nickel und Kupfer bedarf dies kaum eines besonderen Nachweises. Für Platin hatte schon Plücker die Oxydation festgestellt als Grund dafür, weshalb das Sauerstoffspectrum so schwer zu erhalten sei, und in der That sehen im Sauerstoff, resp. in Luft, dargestellte Platinspiegel im durchfallenden Lichte bisweilen gelblichbraun aus und zeigen im reflectirten prachtvolle Nobili'sche Farbenringe, welche durch Erhitzen verschwinden, worauf sich im reflectirten Lichte der Metallglanz, im durchfallenden die blaugraue Farbe des reinen Platins einstellt. Für Silber wurden so charakteristische Unterschiede nicht constatirt; doch trat in Luft jedenfalls ein mehr violetter Farbenton auf als in Wasserstoff. Am eingehendsten wurde in dieser Richtung das Gold untersucht. Im Wasserstoff hergestellt, zeigen die Goldspiegel in dickeren Schichten im reflectirten Lichte das charakteristische Goldgelb, im durchfallenden eine meergrüne Farbe mit einem Stich ins Blaue. War dagegen bei dem Processe Luft im Apparate, so zeigt sich in der Mitte ein scharf begrenzter, im durchgelassenen Lichte purpurfarbener, völlig regelmässiger Kreis, von scharfen grünen Ringen umgeben, welche nichts mit den später zu beschreibenden metallischen Interferenzerscheinungen gemein haben. Um zu entscheiden, ob diese Erscheinung, namentlich die Purpurfarbe, einer Oxydation des Goldes zuzuschreiben, oder ob sie in einer Einwirkung des Stickstoffes der Luft zu suchen sei, wurden noch einige Versuche in reinem Stickstoff ausgeführt. Hier nun traten die erwähnten charakteristischen Erscheinungen nicht auf;

dieselben sind also wohl sicher dem Sauerstoff der Luft zuzuschreiben und als Oxydationen zu betrachten; dagegen ist die Färbung der Metallschicht auch nicht grün, wie diejenige des im Wasserstoff zerstäubten Goldes, sondern tiefblau, ganz ähnlich der des Silbers. Schliesslich wurden noch einige Versuche mit Gold in reinem Sauerstoff, nach sorgfältiger Beseitigung der atmosphärischen Luft, angestellt. Die hier erhaltenen Schichten zeigen im durchfallenden Lichte eine schwach grünliche Färbung, im reflectirten dagegen die für Oxyde charakteristischen, scharf ausgeprägten Farbenringe. Durch Erhitzen konnten diese Ringe leicht zum Verschwinden gebracht werden; es zeigte sich dann der gewöhnliche Goldglanz und im durchfallenden Lichte eine röthlichviolette Färbung. — Endlich wurde noch ein gewöhnliches Goldblatt in den Apparat gelegt, dieser mit Sauerstoff evacuirt, worauf man die Entladungen zwischen Aluminiumelectroden durch den Apparat gehen liess; das Goldblatt blieb dabei vollständig unverändert und wurde auch durch Ozon nicht angegriffen: ein Beweis, dass nur die von der Electrode ausgeschleuderten Theilchen, nicht aber die fertig gebildeten Schichten, in Reaction mit dem vorhandenen Gase treten.

Bei diesen Versuchen mit Gold waren die Bedingungen — Länge und Dicke der Electrode, Entfernung derselben von der Glasplatte, Grad des Vacuums und der Stromstärke — in allen Gasen die gleichen; die Electrode wurde nicht zum sichtbaren Glühen gebracht, und das dieselbe umgebende Glasröhrchen blieb dann auch völlig unzersetzt und intact und bedeckte sich lediglich (wie dies überhaupt mit den Gefässwänden geschieht) mit dem zerstäubten Metall; auch die Glasplatte, welche der Schicht als Unterlage diente, konnte bei Entstehung der eigenthümlichen Erscheinungen in Luft und Sauerstoff nicht betheiligt sein, da bei Verwendung einer Quarzplatte statt des Glases das Resultat unverändert blieb. Die Auffassung, dass lediglich die Lagerung der Metalltheilchen in den verschiedenen Gasen in verschiedener Weise sich vollziehe, und dadurch die verschiedenartigen Färbungen bedinge, wäre jedenfalls gewagt und durch keine analoge Erfahrung gestützt; daher ist man zu der Annahme gezwun-

gen, dass im Sauerstoff, vielleicht auch in Luft, eine Sauerstoffverbindung, im Stickstoff vielleicht eine Stickstoffverbindung sich bildet. Für Platin ist ja die Oxydation ohnedies nachgewiesen durch das Verschwinden des Sauerstoffspectrums und durch den Zerfall des gelben Körpers beim Erhitzen. Bezüglich des Goldes muss allerdings bemerkt werden, dass es nur in einem Falle gelungen ist, die rothe Färbung und die Ringe der in Luft erhaltenen Schichten durch Erhitzen vollständig zu beseitigen und in die grüne des im Wasserstoff niedergeschlagenen Goldes überzuführen; in einem anderen Falle blieb das Roth zum Theil bestehen. Den Zerfall der im Sauerstoff dargestellten Verbindung habe ich bereits oben beschrieben.

Nach Herstellung der spiegelnden Schichten zeigte sich selbst bei leichter oxydirbaren Metallen die Electrode stets völlig metallisch rein, die Oxydation kann also nicht an dieser selbst vor sich gegangen sein; ebensowenig aber, wie der Versuch mit dem Goldblatt beweist, und wie sich später noch weiter zeigen wird, an der bereits fertig gebildeten Metallschicht; sie vollzieht sich demnach an den einzelnen zerstäubenden Theilchen. Die leichte Entstehung solcher Verbindungen, welche anderweitig gar nicht oder nur auf Umwegen zu erhalten sind, kann wiederum als eine Stütze gelten für die von Arthur Schuster[1]) ausgesprochene Ansicht, dass die Electricitätsleitung in Gasen nur analog der in flüssigen Electrolyten aufzufassen sei, d. h. dass die Molecüle selbst der einfachen Gase unter der Einwirkung des electrischen Stromes in Atome zerfallen, womit dann ohne weiteres die energischeren Reactionsbedingungen des sogenannten Status nascendi gegeben sind. Danach muss es allerdings fraglich erscheinen, ob auf diesem Wege überhaupt reine Metalle zu erhalten sind, und ob nicht die im Wasserstoff gewonnenen Spiegel als Verbindungen des betreffenden Metalles mit diesem Gase gelten müssen. Dieser Punkt dürfte vorläufig schwer zu entscheiden sein; für die hier zunächst verfolgten Zwecke indessen, namentlich für die Beant-

1) A. Schuster, Proc. of the Roy. Soc. of London. **37.** p. 317. 1884.

wortung der Frage, ob Dispersion und Newton'sche Ringe in Metallen auftreten oder nicht, ist derselbe kaum von Bedeutung. Seiner chemischen Natur nach verhält sich ja der Wasserstoff den gewöhnlich als metallisch bezeichneten Elementen vielfach analog, und seine Verbindungen mit unseren Metallen würden daher in ihrem Verhalten wahrscheinlich dem der einfachen Metalle ziemlich nahe stehen, keinesfalls aber in ihrem chemischen und optischen Charakter mit den Sauerstoffverbindungen etwas gemein haben.

III. Optische Untersuchung.

A. Die in Wasserstoff erhaltenen Spiegel sind also bis auf weiteres als rein metallisch anzusehen. Die Electrode hatte meist die bereits früher beschriebene einfache Form, und da sich das Metall in ihrer Nähe stärker absetzt, als in grösserer Entfernung, so erhält die Schicht die Form eines flachen Conus, dessen Spitze genau unter dem Drahte liegt. Die Betrachtung dieser Metallspiegel unter dem Mikroskop zeigte dieselben als vollkommen cohärent und homogen, während z. B. die in Glas eingebrannten Platinspiegel schon bei schwachen Vergrösserungen ein flockiges Aussehen zeigen, und selbst die chemisch niedergeschlagenen Silberspiegel, unter dem Mikroskop gesehen, ein minder gleichmässiges Gefüge besitzen. Innerhalb gewisser Grenzen gelingt es ohne besondere Schwierigkeit, die Dicke der Schichten beliebig zu variiren; das Metall haftet allerdings nicht immer fest auf dem Glase, sondern ist leicht wegzuwischen. Nur Eisen haftet fester; es besitzt eine grosse Härte und ist auch den Einflüssen der atmosphärischen Feuchtigkeit gegenüber ausserordentlich widerstandsfähig, wogegen die Spiegel der edlen Metalle, namentlich Silber, durch den Schwefelwasserstoff der Atmosphäre sehr rasch dem Verderben ausgesetzt sind. In dickeren Schichten besitzen die Spiegel den charakteristischen Glanz der Metalle (Silber zuweilen mit einem Stich ins Gelbliche) und ein sehr gutes Reflexionsvermögen. Im durchfallenden Lichte zeigen in dickeren Schichten die Metalle die bereits erwähnten Färbungen: Gold grün bis blau-

grün, Silber blau bis blauviolett, Kupfer schmutziggrün, Platin blaugrau, Eisen und Nickel gleichmässig grau; bei diesen letzteren macht sich ein Oxydgehalt leicht durch die veränderte Färbung bemerkbar. An den dünneren Stellen, mehr nach dem Rande der Platten, zeigen namentlich Silber und Gold in äusserst regelmässiger Abstufung farbige Ringe, welche den Newton'schen ähneln. (Selbstverständlich lassen sich diese Farbenerscheinungen nur sehr unvollkommen beschreiben, weshalb ich auch nicht weiter darauf eingehe.) Betrachtet man dagegen die Platten von der Metallseite im reflectirten Lichte unter möglichst schiefem Einfallswinkel — am besten, um die Intensität des an der Oberfläche reflectirten Lichtes abzuschwächen, mit einem Nicol'schen Prisma —, so nimmt man intensiv farbige Ringe wahr, welche wohl unzweifelhaft durch Interferenz der an der vorderen und hinteren Grenzfläche des Metalles reflectirten Lichtstrahlen entstehen, also eine Art Newton'sche Ringe repräsentiren. Meist besass jeder Spiegel nur einen einzigen Ring; nur bei Gold gelang es in einzelnen Fällen (später auch bei Silber in einem Falle), deren zwei zu erhalten. Mittelst einer einfachen Vorrichtung, einer Nadel, welche an einem Maassstabe verschiebbar ist und während der Betrachtung der Spiegel durch das Nicol'sche Prisma und ein gefärbtes Glas auf die dunkelste Linie in den Ringen eingestellt wird, habe ich für eine Reihe von Spiegeln den Durchmesser der Ringe im rothen und blauen Lichte gemessen; das Roth entsprach etwa der *C*-Linie, das Blau war weniger homogen. Im Folgenden sind für einige der Spiegel die Mittel aus einer grossen Zahl von Beobachtungen gegeben.

I. Gold.

Nr. des Spiegels	Einfallswinkel in Graden	Durchmesser in mm			
		Aeusserer Ring		Innerer Ring	
		Rothes L.	Blaues L.	Rothes L.	Blaues L.
4.	72,25	66,0	48,2	18,6	15,4
	69,25	67,0	52,2	18,5	15,5
	66,5	68,3	55,6	18,7	16,4

Nr. des Spiegels	Einfallswinkel in Graden	Durchmesser in mm			
		Aeusserer Ring		Innerer Ring	
		Rothes L.	Blaues L.	Rothes L.	Blaues L.
5.	72,25	45,9	32,6	—	—
	69,25	47,5	36,7	12,1	11,1
	66,5	48,6	38,7	12,3	11,1
	63,75	51,0	40,6	12,0	11,0
6.	72,25	59,1	42,5	—	—
	69,25	60,3	46,1	—	—
	66,5	63,9	53,1	—	—
	63,75	66,6	55,9	—	—
7.	72,25	81,1	60,0	—	—

II. Kupfer.

Einfallswinkel	Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm		Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm	
		Rothes L.	Blaues L.		Rothes L.	Blaues L.
69,5°	2	74,9	72,4	4	58,4	56,2
63,0		79,1	77,1		61,7	59,9
69,5	3	52,5	50,0		—	—
63,0		55,3	53,7		—	—

III. Silber.

Einfallswinkel	Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm		Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm	
		Rothes L.	Blaues L.		Rothes L.	Blaues L.
72,25°	3	34,1	38,2	5	33,0	34,5
69,25		35,9	41,0		34,2	35,9
66,5		38,6	45,1		35,5	38,4
72,25	4	28,5	29,2	7	47,7	53,9
69,25		29,5	31,6		49,4	55,9
66,5		30,8	34,0		52,3	58,2

Um eine Schätzung der Dicke zu erhalten, wurde Silberspiegel Nr. 3 in Jodsilber verwandelt; er zeigte dann drei Ringe, deren Durchmesser, im Natronlichte unter senkrechter Reflexion gesehen, resp.:

3,2 — 7,1 — 13,3 mm

betrugen. Nach der bekannten Formel ergibt sich an den betreffenden Stellen, die Dicke, auf Silber berechnet, in Millionstel mm resp. zu:

120 — 80 — 40 Millionstel mm.

IV. Platin.

Einfallswinkel	Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm		Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm	
		Rothes L.	Blaues L.		Rothes L.	Blaues L.
72,25	2	23,1	27,5	6	29,1	35,5
69,5		24,9	29,3		31,7	37,3
66,5		28,5	33,0		33,0	37,6
72,25	3	20,9	25,8		—	—
69,5		23,8	29,7		—	—
66,5		26,9	32,8		—	—

V. Eisen.

Einfallswinkel	Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm		Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm	
		Rothes L.	Blaues L.		Rothes L.	Blaues L.
72,25°	1	18,0	22,5	4	22,4	26,8
69,25		19,9	23,5		24,6	28,2
66,5		23,3	26,5		27,4	30,3

VI. Nickel.

Einfallswinkel	Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm		Nr. d. Spiegels	Durchmesser in mm	
		Rothes L.	Blaues L.		Rothes L.	Blaues L.
72,25°	1	27,5	32,7	4	24,2	30,5
69,25		29,1	34,0		26,1	32,2
66,5		32,1	36,2		29,3	35,4
63,75		36,1	39,5		32,4	37,9
72,25	2	23,0	26,3		—	—
66,5		28,4	31,9		—	—

Hierzu ist Folgendes zu bemerken. Am schärfsten begrenzt zeigten sich die Ringe bei Platin, Eisen und Nickel. Bei den übrigen Metallen waren die Ringe nur im rothen Lichte gut ausgeprägt, im blauen dagegen, besonders bei Silber, ziemlich verwaschen, und die Unklarheit steigerte sich mit abnehmendem Einfallswinkel, sodass die Messungen im blauen Lichte für Silber keineswegs als sicher gelten können. Unter kleineren Einfallswinkeln als die angegebenen waren die Ringe überhaupt nicht mehr scharf genug begrenzt, um eine Messung zuzulassen.

Bezüglich der Interpretation des Phänomens ist zu be-

merken, dass die Interferenz nicht allein durch den Gangunterschied der beiden Strahlen, von welchen der eine an der Luft reflectirt ist, der andere den zweimaligen Weg durch das Metall zurückgelegt hat, bestimmt wird; vielmehr kommt dabei noch die Phasenänderung bei der Reflexion an der Grenze Metall — Luft und Metall — Glas in Betracht. Indessen hat Wernicke[1]) wenigstens für senkrechte Reflexion an Metallen nachgewiesen, dass diese Phasenänderung für alle Farben ungefähr den gleichen Bruchtheil einer Wellenlänge beträgt. Unter der Voraussetzung, dass es gestattet ist, dieses Verhältniss auch auf den Fall der schiefen Reflexion zu übertragen, kann durch die verschiedene Phasenänderung bei der Reflexion der beiden interferirenden Lichtstrahlen das Interferenzphänomen zwar verschoben werden; es kann an einer anderen Stelle zum Vorschein kommen, aber die Reihenfolge der Farben muss dieselbe bleiben. Numerische Schlüsse auf die Grösse der Brechungsexponenten sind darum, weil über die Grösse der Phasenänderungen bei schiefen Reflexionen noch keine Messungen vorliegen, vorläufig noch nicht gestattet — ganz abgesehen von der Schwierigkeit, die Dicke der Schichten an den betreffenden Stellen zu bestimmen. Wohl aber kann man schliessen, dass da, wo die rothen Strahlen in dickerer Schicht interferiren, als die blauen, normale Dispersion stattfindet, während das umgekehrte Verhältniss darauf hinweist, dass der Brechungsexponent für blaue Strahlen kleiner ist, als für rothe, dass also anomale Dispersion vorliegt. Bei Gold und Kupfer ist nun der Durchmesser der Ringe im blauen Lichte stets erheblich kleiner als im rothen; da die Dicke des Spiegels nach aussen abnimmt, so interferiren die rothen Strahlen in dünnerer Schicht als die blauen; es findet also — unter Voraussetzung der Wernicke'schen Resultate und der Zulässigkeit der Uebertragung derselben auf den Fall der schiefen Reflexion — anomale Dispersion statt, bei den übrigen Metallen dagegen normale. Für Silber steht dieses Resultat in auffallendem Widerspruch mit den

1) Wernicke, Pogg. Ann. **159.** p. 219 u. ff. 1876.

Untersuchungen von Wernicke[1]), welcher für dieses Metall nach einer auf der Absorption beruhenden Methode die Brechungsindices bestimmt und anomale Dispersion nachgewiesen hat.

Eine weitere Verfolgung der Untersuchungen in dieser Richtung war vorerst nicht möglich, einmal wegen des störenden Einflusses der noch nicht genügend erforschten Phasenänderungen, sodann aber wegen der von Hrn. Prof. Kundt festgestellten Doppelbrechung der Metallschichten.

B. Hr. Prof. Kundt hat nämlich an den in der beschriebenen Weise hergestellten kegelförmigen Metallschichten noch eine weitere, höchst auffallende Beobachtung gemacht; er fand dieselben doppelbrechend. Zwischen gekreuzte Nicols gebracht, zeigen dieselben im parallelen Lichte ein schwarzes Kreuz, dessen Schnittpunkt stets genau in der Spitze des Conus, unter dem Fusspunkte der Electrode liegt, und dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen des Lichtes in den Nicols zusammenfallen. (Hier wie im Nachstehenden folge ich der Fresnel'schen Annahme, dass die Schwingungen senkrecht zur Polarisationsebene geschehen.) In jedem Punkte pflanzen sich sonach senkrecht zur Platte zwei Strahlen fort, deren Schwingungsrichtungen mit dem Radius der kegelförmigen Schicht, welcher durch diesen Punkt geht, zusammenfallen, resp. senkrecht dazu stehen. Die Erscheinung zeigt sich übrigens nicht nur im durchgegangenen, sondern auch im reflectirten Lichte, mag die Reflexion an der Luftseite oder an der Glasseite geschehen. Hr. Prof. Kundt hat diese seine Beobachtungen im ersten Hefte des gegenwärtigen Jahrgangs dieser Annalen publicirt, und ich habe daher nicht nöthig, an dieser Stelle seinen Nachweis zu reproduciren, dass es sich bei der geschilderten Erscheinung wirklich um eine Doppelbrechung in der Metallschicht und nicht im Glase, auch nicht um eine Wirkung der Kegelform der Metallschicht handelt. Mir fiel nur die weitere Untersuchung der Doppelbrechung bei den verschiedenen Metallen zu. Zunächst handelte es sich darum, zu entscheiden, welcher

1) Wernicke, Pogg. Ann. 155. p. 94. 1875.

von den beiden Strahlen innerhalb des Metalls die grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzt, ob derjenige, dessen Schwingungen in tangentialer Richtung stattfinden, oder derjenige, bei welchem sie im Sinne des Radius geschehen. Zu diesem Zwecke wurde folgendes einfache Verfahren angewendet.

Biegt man einen länglich rechteckigen Glasstreifen *A* in der in Fig. 3 durch den Pfeil angedeuteten Richtung, sodass er die Form *B* erhält (in der Zeichnung natürlich ausserordentlich übertrieben; es genügt die geringe Biegung, welche man durch den Druck der Hand hervorbringt), so wird derselbe im oberen Theile parallel *ab* dilatirt, parallel *cd* comprimirt; in der unteren Hälfte ist es umgekehrt, und in der Mitte gibt es eine neutrale Zone *oo*, innerhalb welcher weder Compression noch Dilatation stattfindet. Der Glasstreifen muss also, wie Wertheim[1]) und Mach[2]) untersucht haben, in seinen beiden Hälften in entgegengesetztem Sinne doppelbrechend werden; im oberen Theile liegt die Richtung der am raschesten fortgepflanzten Schwingungen parallel *cd*, diejenige der am langsamsten fortgepflanzten parallel *ab*; dagegen bezeichnet im unteren Theile *ab* die Richtung der Schwingungen mit grösster, *cd* derjenigen mit kleinster Fortpflanzungsgeschwindigkeit senkrecht zur Platte. Bringt man nun einen solchen Streifen zwischen gekreuzte Nicols, so wird das einfallende Licht (das im Azimuth von 45° schwingen möge) in zwei Componenten zerlegt, die in der Platte einen Gangunterschied erlangen, also bei ihrer Reduction auf die Schwingungsebene des Analysators sich nicht mehr gegenseitig vernichten können, wenn nicht für eine Farbe der Gangunterschied gerade zufällig eine ganze Wellenlänge beträgt, in welchem Falle die complementäre Färbung erscheinen würde. Dieser letztere Fall kann übrigens bei dünnen Platten und bei der geringen Deformation, welche dieselben durch den Druck der Hand erleiden, kaum eintreten; das Gesichtsfeld zwischen den gekreuzten Nicols muss

1) Wertheim, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **40.** p. 156. 1854.
2) Mach, Optisch-Akustische Versuche. Prag 1873.

also jedenfalls erhellt werden, mit Ausnahme der neutralen Zone, welche als dunkler Streifen kenntlich bleibt.

Es befinde sich nun eine doppelbrechende Metallschicht zwischen den gekreuzten Nicols, deren Schwingungsebenen wieder im Azimuth 45, resp. -45^0 sein mögen, sodass das Kreuz der Doppelbrechung die in Fig. 4 gezeichnete Lage hat. Nun bringe man den gebogenen Glasstreifen, z. B. den oberen Theil desselben, zwischen Metallschicht und Analysator. Zuvörderst ist klar, dass jetzt die Mitte des Kreuzes hell erscheinen muss, ebenso die beiden Arme desselben. Denn in jedem derselben pflanzt sich nur ein Strahl fort; in dem Arme, welcher der Schwingungsebene *P* des Polarisators entspricht, nur ein radial schwingender, in dem anderen nur ein tangential schwingender Strahl. Beide werden durch den Analysator ausgelöscht, in dem gebogenen Glasstreifen dagegen, in welchen sie nunmehr zunächst gelangen, werden sie in zwei Strahlen mit zu einander senkrechten Schwingungen zerlegt, die einen Gangunterschied erlangen und sich bei der Interferenz nicht mehr völlig auslöschen können, sodass auch eine der Schwingungsrichtung des Analysators parallele Componente übrig bleibt. Das Gesichtsfeld muss also an diesen Stellen erhellt sein. Betrachten wir dagegen einen Punkt ausserhalb des Kreuzes, z. B. in der Mittellinie der in der Figur mit I und III bezeichneten Felder. Wir wollen für's erste annehmen, die Doppelbrechung sei derart, dass der Strahl mit radialen Schwingungen sich rascher fortpflanzt als derjenige mit tangentialen; der erstere erhält also eine Phasenbeschleunigung. Auf der bezeichneten Mittellinie fallen aber die Schwingungsrichtungen im Metall und im gebogenen Glase zusammen; nur sind in der oberen Hälfte dieses letzteren die Elasticitätsverhältnisse entgegengesetzt denjenigen der Platte, woraus für den radial schwingenden Strahl eine Phasenverzögerung resultirt. Es muss also auf der Mittellinie im Feld I (und ebenso im Feld III) einen Punkt geben, in welchem sich Beschleunigung und Verzögerung gerade aufheben, wo also die Strahlen ohne Gangunterschied interferiren, und Dunkelheit eintritt. Aehnliches muss auf den Punkten ausserhalb der Mittellinie vor

sich gehen; nur fallen die Schwingungsrichtungen in Glas und Metall nicht mehr zusammen, und das Intensitätsminimum, welches mit wachsender Entfernung vom Mittelpunkte des Kreuzes näher an dessen Arme heranrückt, kann nicht mehr völlig $= 0$ sein. Die Minimumscurve ergibt sich sonach, wenn der radial schwingende Strahl dem tangentialen vorauseilt, und der Gangunterschied durch die obere Zone der gebogenen Platte compensirt wird, als eine in den Feldern I und III gelegene Hyperbel.

Anders ist es dagegen in den Feldern II und IV. Der Strahl mit radialen Schwingungen erhalte wieder eine Phasenbeschleunigung. In der Mittellinie fällt seine Schwingungsrichtung mit derjenigen der Schwingungen grösster Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der oberen Zone des Glasstreifens zusammen; die in Metall und Glas erzeugten Phasendifferenzen haben also den gleichen Sinn und addiren sich, wodurch die ganzen Felder II und IV erhellt sein müssen; oder genauer: es entsteht in denselben eine Hyperbel grösster Helligkeit, welche indessen durch die Unregelmässigkeiten der Metallschicht und des gebogenen Glases nicht leicht wahrzunehmen ist.

Sind aber die Elasticitätsverhältnisse in der Platte die entgegengesetzten, d. h. pflanzt sich der Strahl mit tangentialen Schwingungen rascher fort, so muss auch die entgegengesetzte Erscheinung auftreten: die Felder I und III müssen hell, II und IV dagegen von einer dunklen Hyperbel durchsetzt sein. Ebenso muss eine Umkehrung stattfinden, wenn man statt der oberen die untere Zone des gebogenen Glasstreifens zwischen Metallschicht und Analysator bringt.

Eine senkrecht zur Axe geschliffene Kalkspathplatte im convergenten Lichte entspricht nun ganz den Bedingungen des zuerst erörterten Falles; der ausserordentliche Strahl, dessen Schwingungen im Hauptschnitt, also in radialer Richtung, geschehen, besitzt eine grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit als der ordentliche, und in der That zeigt eine solche Platte, wenn man die obere Zone des gebogenen Glasstreifens anwendet, ein Hyperbelpaar mit horizontaler reeller Axe, dagegen in der unteren Zone ein solches mit verticaler reeller

Axe; beim Uebergang aus einer Zone in die andere findet ein plötzlicher Wechsel statt.

Die untersuchten Metallspiegel dagegen boten im durchgehenden Lichte sämmtlich, soweit sie von Oxydation frei waren, den umgekehrten Fall dar; in diesen Metallschichten ist also der radial schwingende Strahl gegen den tangential schwingenden verzögert, ein Verhältniss, welches demjenigen positiver Doppelbrechung bei Krystallen mit Ringsystem entspricht. Selbstverständlich kann hier nicht direct von positiver oder negativer Doppelbrechung die Rede sein.

Die versuchte Messung der Grösse des Gangunterschiedes beider Strahlen mit dem Babinet'schen Compensator erwies sich vorläufig als unmöglich.

Die Ränder der Hyperbel zeigen sich stets gefärbt; besonders schöne Farbenerscheinungen wurden bei Gold beobachtet. Bei genauer Einstellung des Kreuzes erschienen dessen sämmtliche Felder orangefarben; in dem Hyperbelpaar dagegen besitzen die von der reellen Axe durchschnittenen Felder eine gelbe Färbung, welche nach der Grenze hin ins Grünliche übergeht; die anderen Felder sind rosafarben, nach dem Rande ins Bläuliche spielend. Diese Färbungen können doch nur daher rühren, dass der Betrag der Doppelbrechung für verschiedene Farben gegenüber des Glases sehr verschieden ist.

Das Kreuz der Doppelbrechung tritt, wie Hr. Prof. Kundt in der erwähnten Abhandlung bereits constatirt hat, auch im reflectirten Lichte auf, sowohl wenn die Reflexion an der Luftseite, als wenn sie an der Glasseite geschieht; bei der Untersuchung mit dem gebogenen Glase hat dann die Hyperbel im ersteren Falle die umgekehrte, im zweiten die gleiche Lage wie im durchgehenden Lichte. Das Factum dieser doppelten Umkehrung ist besonders hervorzuheben, wenngleich es fürs erste dafür ebenso sehr an einer Erklärung fehlt, wie für die folgende Erscheinung, welche sich bei der Beobachtung der Doppelbrechung darbietet.

Hat man das Kreuz in der normalen Lage, sodass die Schwingungsrichtungen der Nicols genau senkrecht zu einander

stehen, hervorgebracht und dreht nun das analysirende Nicol ein wenig, so geht das Kreuz in ein Hyperbelpaar über, ganz wie mit dem gebogenen Glase. Geschieht die Drehung im Sinne des Uhrzeigers, so hat bei Gold, Kupfer, Platin, Eisen und Nickel die reelle Hyperbelaxe horizontale Richtung, beim Silber dagegen verticale. Beim Silber erblickt man ferner um die Mitte des Kreuzes ein auffallendes enges Ringsystem, welches in den vier Quadranten aus vier nicht zusammengehörigen Kreisbogen zu bestehen scheint, ähnlich den bei Quarz bekannten. Diese letztere Beobachtung ist allerdings ziemlich unsicher, da bei der starken Absorption des Lichtes in den Silberschichten leicht Täuschungen möglich sind; die Lage der Hyperbel bei Drehung des Analysators dagegen ist leicht zu constatiren. In dem Kreuze der Doppelbrechung, welche man durch Aufsetzen einer erwärmten Drahtspitze auf eine Glasplatte hervorruft, treten beim Drehen des Analysators keine Hyperbeln auf, sondern das Kreuz verschwindet einfach, und dasselbe ist bei Kalkspath der Fall. Ich muss mich hier auf eine Registrirung der obigen Thatsachen beschränken.

Ein besonderes Interesse bieten noch die Erscheinungen an

Oxydschichten.

Wie bereits erwähnt, bilden sich bei Herstellung der Spiegel, wenn aus dem Apparat nicht sorgfältig alle Luft entfernt wurde, namentlich bei den leichter oxydirbaren Metallen, Oxydschichten. Hr. Prof. Kundt hatte angegeben, dass diese Oxydschichten nicht doppelbrechend seien; indessen zeigte sich später, dass dies doch der Fall ist. Am leichtesten beobachtet man die Doppelbrechung bei Eisenoxyd, wo sie, soweit die bisherigen Beobachtungen ergeben, entgegengesetzt ist derjenigen des metallischen Eisens, d. h. der radial schwingende Strahl ist gegen den tangential schwingenden beschleunigt. Bei den in Luft hergestellten Goldspiegeln ist das Kreuz völlig scharf auf den rothen Fleck in der Mitte beschränkt, und bei Anwendung des gebogenen Glases haben die Hyperbeln dieselbe Lage

wie in den reinen Metallschichten. Auch die oxydirten Platinschichten zeigen das Kreuz, und auch eine Kupferoxydschicht schien doppelbrechend zu sein; allerdings hat man es in diesen letzteren Fällen wohl kaum mit reinen Oxyden, vielmehr mit Gemengen von Metall und Oxyd zu thun, wodurch die Beurtheilung der Erscheinung erschwert wird.

Die Ursache der beschriebenen regelmässigen Doppelbrechung erblickt Hr. Prof. Kundt in der besonderen Lagerung der einzelnen Theilchen, welche, electrisch geladen, einander abstossen und infolgedessen eine Anordnung erhalten, die auf allen Radien die gleiche sein muss. Ausserordentlich bedeutsam ist nun die Thatsache, dass die durch den Entladungsprocess direct erzeugte Schicht, sei sie Metall oder Oxyd, stets doppelbrechend ist, dass aber jede chemische Veränderung innerhalb des Molecüls, welche ja auch die Lage der Molecüle gegeneinander beeinflussen muss, die Doppelbrechung vernichtet; es kann dies als ein Beweis für die Richtigkeit obiger Auffassung gelten. Erhitzt man rein metallische Platinspiegel, welche das Kreuz zeigen, so lange man will, so tritt dasselbe nach dem Erkalten stets wieder auf; erhitzt man dagegen einen in Luft hergestellten, oxydirten Platinspiegel mit Nobili'schen Ringen, so zerfällt die Sauerstoffverbindung; die Ringe verschwinden und machen der reinen Färbung des metallischen Platins Platz; zugleich ist aber auch die frühere Doppelbrechung verschwunden oder doch nur sehr schwach vorhanden, wenn die ursprüngliche Schicht neben dem Oxyd auch reines Metall enthielt, dessen Doppelbrechung durch die Wärme nicht alterirt wird. Ferner zeigt eine direct durch Entladungen bei Anwesenheit von Sauerstoff gewonnene Eisenoxydschicht, wie bereits erwähnt, das Kreuz der Doppelbrechung; dagegen ist eine Eisenoxydschicht, welche durch Erhitzen eines ursprünglich reinen und doppelbrechenden Eisenspiegels an der Luft erhalten wird, frei von jeder Doppelbrechung. Diese Beobachtung gibt zugleich ein Mittel an die Hand, um erforderlichen Falles Eisenspiegel (auch Platinspiegel) ohne Doppelbrechung zu erzeugen: man stellt

zunächst eine Oxydschicht dar und reducirt diese dann im Wasserstoffstrom.

Für electrische Abstossung zwischen den von der Kathode ausgehenden Metalltheilchen spricht ferner folgende Wahrnehmung. Wie bereits gesagt, geräth bei geeigneter Stromstärke die Kathode ins Glühen; doch hängt dies auch von dem Grade der Verdünnung und der Leitungsfähigkeit des Vacuums ab. Das Glühen beginnt beim Evacuiren an dem oberen Theile der Electrode, während bei sehr weit getriebener Verdünnung vorzugsweise das untere Ende glüht; zwischen beiden Extremen gelingt es, einen Grad des Vacuums zu finden, bei welchem das Glühen ziemlich gleichmässig über die ganze Electrode verbreitet ist; dann scheint auch die Aussendung der Theilchen allenthalben gleichmässig sich zu vollziehen. Die erhaltene Schicht ist conisch und gewöhnlich in der Mitte am dicksten; zuweilen aber zeigt sich gerade in der Mitte, im Fusspunkte der Electrode, ein kleiner runder Fleck, welcher fast frei von Metall ist und beinahe das nackte Glas darbietet. Die Bedingungen der Bildung dieses Fleckes waren bis jetzt nicht mit Sicherheit zu eruiren, und ohne Zweifel dürfte dabei die Entfernung der Electrode von der Glasplatte wesentlich betheiligt sein; jedenfalls aber scheint es, dass das gleichmässige Glühen der ganzen Electrode sein Auftreten am meisten begünstigt. Eine electrische Abstossung zwischen den einzelnen Theilchen würde aber dieselben radial nach aussen drängen und sie verhindern, sich in der Mitte abzulagern, also die geschilderte Wirkung zur Folge haben. Eine noch sonderbarere Erscheinung ergab sich in einem Falle, als, um eine mehr gleichmässig dicke Schicht statt der kegelförmigen zu erhalten, die Gestalt der Electrode abgeändert wurde; der Platindraht wurde zunächst wie gewöhnlich vertical abwärts geführt, dann aber in horizontaler Ebene zu einem (nicht vollkommen regelmässigen) Kreise gebogen. Der Effect war vollständig entgegengesetzt dem beabsichtigten: in der Mitte unter der Electrode befand sich ein scharf begrenzter Fleck, auf welchem fast nichts niedergeschlagen war; seine Begrenzung hatte allerdings nicht genau die Gestalt des Drahtes, dessen verticaler Theil aber

jedenfalls die Reinheit der Erscheinung beeinträchtigt hatte; ringsum war die Dicke der Platinschicht fast bis zur Undurchsichtigkeit gewachsen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen lassen sich nun folgendermassen zusammenfassen:

Durch geeignete electrische Entladung im stark gasverdünnten Raume zerstäubt das die Kathode bildende Metall und lagert sich auf einer Glasplatte als spiegelnde Schicht ab. War der Sauerstoff nicht aufs sorgfältigste entfernt, so scheinen unter diesen Bedingungen alle Metalle der Oxydation zu unterliegen. Vielleicht tritt überhaupt stets eine Verbindung mit den vorhandenen Gasresten (Wasserstoff oder Stickstoff) ein, indessen sind die in Wasserstoff erhaltenen Spiegel keinesfalls wesentlich verschieden von reinen Metallen. Bei geeigneter Anordnung der Electrode erhält die Metallschicht die Form eines flachen Conus, und man bemerkt in derselben im reflectirten Lichte bei Betrachtung unter möglichst schiefem Einfallswinkel farbige Interferenzringe, die das Vorhandensein einer Dispersion in den Metallen beweisen; mit einiger Wahrscheinlichkeit lässt sich zugleich der Schluss ziehen, dass diese Dispersion bei Platin, Eisen, Nickel und Silber normal, bei Gold und Kupfer anomal sei. Die durch den Entladungsprocess direct erzeugte Schicht, sei sie Metall oder Oxyd, ist, wahrscheinlich infolge einer electrischen Abstossung zwischen den ausgesendeten Theilchen und die dadurch bedingte regelmässige Lagerung, stets doppelbrechend; bei den Metallen ist der tangentialschwingende Strahl gegen den anderen beschleunigt. Bei den Metallen wurde ferner das Kreuz der Doppelbrechung auch im reflectirten Lichte beobachtet und zeigte hier bei der Reflexion an der Metallseite das umgekehrte, bei der Reflexion an der Glasseite das gleiche Verhalten, wie im durchgehenden Lichte. Die Doppelbrechung verschwindet beim Oxydiren der doppelbrechenden Metalle, sowie bei der Reduction der Oxydschichten, während Erhitzen ohne chemische Veränderung keinen Einfluss ausübt.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg, Juni 1886.

Curriculum vitae.

Verfasser, Bernhard Dessau, israelitischer Confession, wurde am 13. August 1863 zu Offenbach a. M. geboren. Er besuchte die Elementarclassen der Grossherzoglich hessischen Realschule daselbst, später die Israelitische Bürgerschule zu Fürth (Bayern) und trat dann in die chemische Abtheilung der kgl. Industrieschule zu Nürnberg ein, welche er im Sommer 1881 absolvirte. Auf Grund des Abgangszeugnisses dieser Anstalt im Herbst 1881 bei der Universität Berlin immatriculirt, studirte er daselbst Mathematik und Naturwissenschaften bis zum Frühjahr 1884. Im Sommer 1883 erwarb er sich noch nachträglich das Reifezeugniss des Realgymnasiums zu Nürnberg. Im Frühjahr 1884 bezog er die Universität Strassburg, wo er seitdem seine Studien in Mathematik und Naturwissenschaften fortgesetzt hat.

Der Verfasser hat in Berlin und Strassburg Vorlesungen und Uebungen bei folgenden Herren Professoren und Docenten besucht:

Christoffel, v. Helmholtz, Hettner, Kirchhoff, Kronecker, Kummer, Kundt, Lehmann-Filhés, Liebermann, Reye, Schmidt, Stenger, Wangerin, Weyerstrass.

Allen seinen Lehrern fühlt sich Verfasser zu grossem Danke verpflichtet, namentlich Hrn. Prof. Dr. Kundt, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde.

Fig. 1.

Fig. 3.

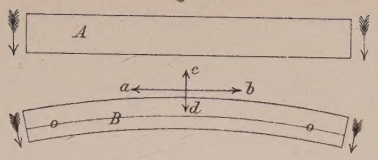

Fig. 4.

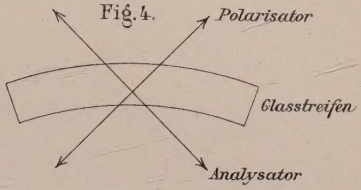
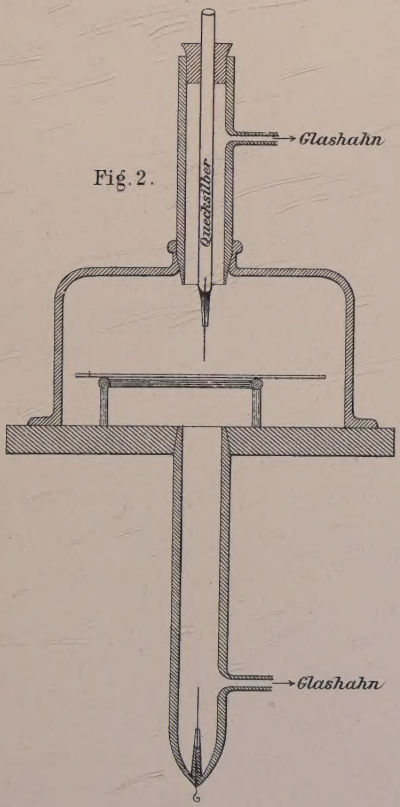
Fig. 2.